

**ACRYLATES AND METACRYLATES HAVING PERFLUOROALKYLSULFONE GROUP, MANUFACTURE AND USE****Publication number:** JP61176560**Publication date:** 1986-08-08**Inventor:** EDOARUTO KURAINAA; ATANAAZUIOSU KARIDASU**Applicant:** CIBA GEIGY AG**Classification:**

- **International:** *D06M15/277; C07C67/00; C07C313/00; C07C317/18; C08F20/00; C08F20/38; C09D5/00; C09D5/08; C09D5/14; D06M13/02; D06M13/244; D06M13/248; D06M13/265; D06M101/00; D06M101/02; D06M101/06; D06M101/08; D06M101/16; D06M101/30; D06M101/32; D06M101/34; D06M15/21; C07C67/00; C07C313/00; C07C317/00; C08F20/00; C09D5/00; C09D5/08; C09D5/14; D06M13/00; (IPC1-7): C07C147/02; C08F20/38; C09D5/00; D06M15/277*

- **European:** C07C147/02; C08F20/38

**Application number:** JP19860012307 19860124**Priority number(s):** US19850697593 19850130**Also published as:**

EP0190993 (A2)



EP0190993 (A3)



EP0190993 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP61176560

Abstract of corresponding document: **EP0190993**

Perfluoralkylgruppen enthaltende Acrylate und Methacrylate der Formel I Rf(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>O<sub>2</sub>C-@=CH<sub>2</sub> (I), worin Rf Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxy substituiertes Perfluoralkyl R Wasserstoff oder Methyl n 2-20 und m 2-20 sind, ihre Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung wasser-, öl und schmutzabweisender Ausführungen von Textilien.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-176560

⑬ Int. Cl.

C 07 C 147/02  
 C 08 F 20/38  
 C 09 D 5/00  
 D 06 M 15/277

識別記号

厅内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月8日

7188-4H

8319-4J

6516-4J

6768-4L

審査請求 未請求 発明の数 4 (全10頁)

⑭ 発明の名称

バーフルオロアルキルスルホン基を有するアクリレート類並びにメタクリレート類、これ等の製法およびこれ等の使用

⑬ 特願 昭61-12307

⑬ 出願 昭61(1986)1月24日

優先権主張

⑬ 1985年1月30日 ⑬ 米国(US) ⑬ 697593

⑭ 発明者

エドアルト クライナ  
一 ツク ヒル ロード (番地なし)

⑭ 発明者

アタナーズイオス カ  
リグス ナイ  
ンティ セカンド ストリート 574

⑭ 出願人

チバ・ガイギー アー  
ゲー スイス国 4002 バーゼル クリベツクシユトラーセ  
141

⑭ 代理人

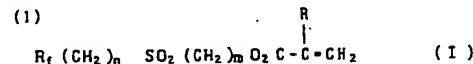
弁理士 若林 忠

## 明細書

## 1. 発明の名称

バーフルオロアルキルスルホン基を有するアクリレート類並びにメタクリレート類、これ等の製法およびこれ等の使用

## 2. 特許請求の範囲



式中、 $R_1$  が炭素原子数18迄のバーフルオロアルキル基あるいはバーフルオロアルコキシ基により置換された炭素原子数18迄のバーフルオロアルキル基であり、 $n$  が2~20、 $m$  が2~20、 $R$  が水素あるいはメチル基である式(I)のバーフルオロアルキル基を有するアクリレート誘導体あるいはメタクリレート誘導体。

(2)  $R$  がメチル基である特許請求の範囲第1項に記載の化合物。

(3)  $n$  が2~5且つ  $m$  が2~5である特許請求の範囲第1項に記載の化合物。

(4)  $n$  が2且つ  $m$  が2~4である特許請求の範囲

第3項に記載の化合物。

(5)  $R_1$  が3から18の炭素原子数を有する特許請求の範囲第1項に記載の化合物。

(6)  $n$  が3である特許請求の範囲第1項に記載の化合物。

(7) 特許請求の範囲第1項に記載の式(I)のモノマーからなる疏油性ホモポリマー。

(8) 特許請求の範囲第1項に記載の式(I)のモノマーと少なくとも一種のコモノマーとからなる疏油性コポリマーであり、式(I)のモノマーがコポリマーの少なくとも約10から100重量%より少ない量で使用される疏油性コポリマー。

(9) 式(I)のモノマーがコポリマーの約50から99.9重量%の量で使用される特許請求の範囲第8項に記載の疏油性コポリマー。

(10) セルロース、天然もしくは合成のポリアミドまたはポリエステルからなる基材の表面に、特許請求の範囲第7項または第8項に記載のポリマーの被覆を形成することからなる基材の疏水化法。

## 3. 発明の詳細な説明

特開昭61-176560 (2)

【産業上の利用分野】

この発明は、バーフルオロアルキルスルホン基を有する新規且つ有用なアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類、これ等のポリマー類およびセルローズ系、天然および合成のポリアミド系並びにポリエステル系の材料を、吸水性、吸油性および防汚性とする為のそれらの使用に関するもの。

この発明の他の一つの目的は、上記の如きアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類の簡単且つ経済的な製法の提供にある。

【従来の技術および問題点】

多くの構造的に異なるバーフルオロアルキルアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類が、U.S. 2,842,416, 3,102,103, 3,282,905, 3,544,663, 3,655,732, 4,060,681およびDE-A-2 052 579に記載の如く知られている。しかしながら、それらの構造はこの発明のものとは異り、またこれ等先行文献の製法は変更の余地のない面倒な多工程技術を伴ない、その結果として

バーフルオロアルキル基の混合物の場合が有利である。

R基の好ましいものはメチル基である。

式Iにおいて、nおよびmは、好ましくは2から5、最も好ましくはnが2でmが2から4である。最も有利なmは3である。

式Iの化合物類は、この種の技術で広く知られている全てのエステル化あるいはエステル交換技法による式IIの中間化合物類と、



式IIIの化合物、式中Zがメトキシ、ヒドロオキシ



シあるいはハロであるとの反応を含む全ての種々の方法により製造される。

例えば、式IIの化合物類と式IIIの化合物類との間の反応は、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジ-n-プロピルエーテルおよびこれ等に類似のものの如き不活性希釈剤の存在下、例えばトリメチルアミンあるいはトリエチルアミンの如き第3級の低級アルキルアミンの如き塩基の存在下あるいは

高価なふっ素化合物の損失をも伴なっている。チオエーテル結合を有するバーフルオロアルキルオキシバーフルオロアルキルアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類は、米国特許 3,763,116に記載されている。

【問題点を解決するための手段】

この発明のバーフルオロアルキル基を有するアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類は、次式Iにより表示され、



式中、R<sub>f</sub>はバーフルオロアルキル基またはバーフルオロアルコキシ基により置換されたバーフルオロアルキル基、Rは水素あるいはメチル基、nは2~20、mは2~20である。

R<sub>f</sub>基は、18迄の炭素原子数、好ましくは3から18の炭素原子数、特に好ましくは6から18の炭素原子数、最も好ましくは6から12の炭素原子数を有することが出来る。R<sub>f</sub>基は、直鎖状でも分枝鎖状でもよい。R<sub>f</sub>基は、含有炭素原子数の異なる

は不存在下に、特にZがハロゲンである場合には酸性副生物を除去して反応を完結させる為に、約20°Cと約100°Cとの間の反応温度で実施することが出来る。所望の場合には、反応を完結させる為に、式IIIの化合物を化学量論的に必要とされる量を越えて過剰に存在させることも出来る。目的とする式Iの反応生成物は、例えば沈殿法の如きこの種の技術で知られている通常の手段により単離することが出来、単離された製品は、必要に応じ、例えば水あるいはメタノールの如き低級アルカノールで洗浄することにより精製される。

式(II)の化合物類を得る為には、次式(IV)で表示されるチオエーテルアルコールが、



酸化剤により酸化される。適当な酸化剤類には、例えば酢酸の如き有機酸塩基中の過酸化水素が含まれる。この酸化反応は、100°C迄の温度で、チオエーテルアルコールが対応するスルホンに転換される迄実施される。一般的には、高目の温度、例えば約50°Cと100°Cの間の温度が対応するスル

特開昭61-176560 (3)

ホン類の生成に好都合である。更に、過酸化物の実質的な過剰が、一般的に、スルホン類の生成に好都合である。

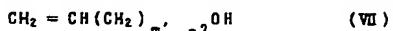
式IVのアルコール類は知られているか、あるいは既知の化合物から、それ自体良く知られている方法により容易に製造出来る。例えば、式IVのアルコール類は式(V)のメルカブタンを、



次式(VI)、



式中 Xがハロゲン、mが上記に定義されたハロゲン化アルカノール、または次式(VII)、



式中 m'が3から20である不飽和アルコールと反応させることにより容易に製造出来る。

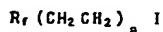
式(V)および式(VI)間の反応は、不活性溶媒の存在下あるいは不存在下に、両者の化学量論的量を、生成する酸性ハロゲン化物(HX)を除去する為の塩基の存在下に30℃と120℃との間の反応

温度において、例えば水による洗浄の如き方法で副生する塩を除去しつつ反応させることにより容易に達成出来る。適当な塩基には、アルカリ金属の水酸化物類および炭酸塩類、アルカリ土類金属の水酸化物類およびカルバメート類、およびトリメチルアミンあるいはビリジンの如きアミン類が含まれる。反応の過程において、生成する全てのハロゲン化水素と反応させるに充分な塩基が添加されねばならない。溶媒が使用される場合の適当な不活性溶媒類には、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホオキサイド、低級アルカノール類およびこれ等に類似のものが含まれる。

対応する式IVのアルコールを得る為に式(V)のメルカブタンと式(VII)の不飽和アルコールとを反応させるに際し、この簡単な付加反応は、遊離ラジカル開始剤、例えば2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレニトリル)の如きアゾ型の遊離ラジカル開始剤の存在下に、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジメチルスルホオ

キサイドあるいはこれ等に類似のものの如き不活性溶媒の存在下あるいは不存在下に、約30℃と100℃の間の反応温度において簡易に実施される。

式(V)のバーフルオロアルキルチオール類は先行文献に充分に記載されている。米国特許3,655,732は、式R<sub>f</sub>-R<sub>1</sub>-SHにより表示され、式中のR<sub>1</sub>が炭素原子数1から16のアルキレン基、R<sub>f</sub>がバーフルオロアルキル基であるメルカブタン類を開示するとともに、式R<sub>f</sub>-R<sub>1</sub>-ハロゲンのハロゲン化物類が周知であること、すなわち米国特許3,088,849、3,145,222、2,965,659および2,972,638においても教示されている如く遊離ラジカルの存在下におけるR<sub>f</sub>Iとエチレンとの反応が、



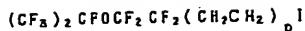
を与え、R<sub>f</sub>CH<sub>2</sub>Iとエチレンとの反応が、



を与えることを教示している。

米国特許3,544,663は、式R<sub>f</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH、式中のR<sub>f</sub>が炭素原子数5から13のバーフルオロアルキル基であるメルカブタンが、バーフルオロアルキルアルキレンよう化物をチオ尿素と反応させるか、あるいはバーフルオロアルキル基で置換されたエチレン(R<sub>f</sub>-CH=CH<sub>2</sub>)にH<sub>2</sub>Sを付加させることにより製造出来ること、バーフルオロアルキル基で置換されたエチレンがハロゲン化物、R<sub>f</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-ハロゲンの脱ハロゲン化水素により製造出来ることを教示している。

メルカブタンR<sub>f</sub>-R<sub>1</sub>-SHを得る為の加水分解に続くよう化物R<sub>f</sub>-R<sub>1</sub>-Iとチオ尿素との反応は好ましい合成工程であり、この反応は、直鎖状および分枝鎖状の両方のよう化物に適用出来る。多くの有用なバーフルオロアルコキシアルキルよう化物類が、オーストラリヤ特許出願公開36-868に、一般式



式中  $p$  が 1 ~ 3 として記載されている。

この発明の式 (I) の  $\alpha$ 、  $\beta$ -不飽和エステルのモノマー類は非常に反応性に富み、 ホモあるいはコポリマーを形成する強い傾向を有する。

$R_1$ -アクリレートおよび  $R_1$ -メタクリレートモノマー類の重合は、 フーベン-ウェイル著「有機化学の方法」14/1巻、 1044-1047 頁 (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 14/1, p 1044-1047: Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961) あるいは C.E. シドネクト著「ビニルおよび関連ポリマー類」 179-255頁 (C. E. Schidknecht, Vinyl and Related Polymers, p 179-255: John Wiley and Sons Inc., New York, 1952) に記載してあるこの種のモノマーの重合に類似である。

一般的に、 重合は、 塊状、 溶液、 懸濁あるいは乳化の状態で実施される。 溶液重合と乳化重合が好ましい。

カルボン酸類、 フルオロアルキルカルボン酸類、 フルオロアルキルアミン類およびこれ等に類似のものとエチレンオキシドとの縮合生成物の如く、 親水性基がポリ (エトキシ) 基であり、 疎水性部分が炭化水素あるいはふっ素化炭素基である非イオン性界面活性剤類が含まれる。

適当なカチオン性界面活性剤には、 例えば疏水性部分を提供するに、 少なくとも一個の長鎖のアルキル基あるいはフルオロアルキル基か、 あるいは高級アルキル基で置換されたベンゼンあるいはナフタリン基を有する第4級アンモニウム塩類あるいはアミン塩類が含まれる。

重合は、 好ましくはふっ素化されたモノマーの実質的全量の変換が得られる様に調整された反応期間に亘り実施される。 最適な反応時間は、 使用される触媒および重合温度並びにその他の条件に依存するが、 一般的には 0.5 から 24 時間の範囲内にある。

重合温度は、 選択された触媒に依存する。 水性系における乳化重合の場合には、 一般的に、 重合

乳化重合においては、 重合されるモノマーあるいはモノマー類が、 モノマー濃度として約 5% から約 50% 迄の所定濃度になる様に、 界面活性剤の水溶液中で乳化される。 添加された触媒の存在下に重合を有効に進行させる為、 通常、 溫度が 40℃ と 70℃ の間に上昇させられる。 適当な触媒は、 エチレン性不飽和化合物の重合開始用として周知の薬剤の何れでもよい。 この重合の為の触媒の濃度は、 通常モノマー類の重量の 0.1% と 2% との間である。

適当な界面活性剤類あるいは乳化剤類には、 カチオン性、 アニオン性あるいは非イオン性のものが含まれる。 多くの繊維処理浴類において、 カチオニ性および非イオン性のものが使用される故、 この両者が好ましい。 これら界面活性剤の疏水性部分は、 炭化水素基あるいはふっ素化された炭化水素基である。

適当な界面活性剤類あるいは乳化剤類には、 例えばアルキルフェノール類、 アルカノール類、 アルキルアミン類、 アルキルチオール類、 アルキル

温度は 20℃ から 90℃ の範囲内にある。 一般的にこの様な重合は、 可能である限り、 大気圧において実施されるのが簡便であり、 また好ましい。

溶液重合においては、 モノマーあるいはモノマー類が、 テトラヒドロフランあるいはふっ素化された溶媒類、 例えばヘキサフルオロキシレン、 トリフルオロトルエン、 あるいはこれ等とアセトンおよび/または酢酸エチルとの混合物の如き適当な溶媒に溶解され、 反応容器内で窒素雰囲気下に、 アゾビスイソブチロニトリルあるいは他のアゾ系開始剤の如き開始剤を 0.1 から 2.0% の濃度で使用しつつ、 40° ~ 100° の温度で重合される。

式 I のモノマー類は単独重合されるか、 あるいは通常の、 好ましくはふっ素化されていないモノマー類と共重合される。 この場合の通常のモノマー類は、 親水性のものあるいは疏水性のものあるいはこれ等の混合物の何れでもよい。 繊物材料に防汚性 (soil release properties) を付与する為には、 親水性のコモノマー類の使用が有利である。

る。疎水性と疎油性の両者が所望される場合には、最適な結果を得る為に、通常のコモノマー類の性質において、主として疎水性のものが有利である。通常のコモノマー類との共重合に使用される式Iのモノマーの量は、最終的なポリマー仕上げに所望される疎油性の程度と選択的な疎水性の程度に依存して広範囲に変化出来るが、通常のコモノマーと式Iのモノマーとの混合物の単位重量に対し、式Iのモノマーあるいはそれ等の混合物が、少なくとも約10重量パーセントから100重量パーセントより若干少ない量迄、好ましくは約50から98.9、最も好ましくは約65から90重量パーセントの間で有利に使用される。

この新規なR<sub>f</sub>モノマーのコポリマー類の製造に有用なコモノマーには、特別な制限がなく、エチレン、および塩化ビニル、塩化ビニリデン、ふっ化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンの如きエチレンの

ルカルバゾールおよびこれ等に類似の窒素含有ビニルモノマー類: o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、2,5-ジエチルスチレンの如きスチレンおよびその関連モノマー類であってこの発明の新規なエステル類と容易に共重合可能なもの; 例えば酢酸ビニルの如きビニルエステル類: ビニルメトキシアセテート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルイソブチレート、イソプロペニルブチレート、ビニルラクテート、ビニルカブリレート、ビニルベラルゴネート、ビニルミリステート、ビニルオレエート、ビニルリノレエートの如き置換された酸のビニルエステル類: 安息香酸ビニルの如き芳香族酸のビニルエステル類等がある。

直鎖状および側鎖の炭素原子数が10迄の分枝鎖状エーオレフィン類は、コモノマーとして有用である。プロピレン、ブチレンおよびイソブチレンは、この発明の新規なフルオロモノマーとのコモノマーとして有用な好ましいエーオレフィン類である。

クロロー、フルオロー、アミド-およびシアノ誘導体類: n-プロピルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、3-メチルベンチルアクリレート、オクチルアクリレート、テトラデシルアクリレート、s-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレートの如きアクリレートおよびメタクリレートのモノマー類、特にそのエステル基中に1から18の炭素原子を含むもの: ジエン類、特に1,3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、2-フルオロブタジエン、1,1,3-トリフルオロブタジエン、1,1,2,3-テトラフルオロブタジエン、1,1,2-トリフルオロ-3,4-ジクロロブタジエン、トリーおよびベンタフルオロブタジエンおよびイソブレン: ビニルビリジン、N-ビニルアミド類、ビニルサクシイミド、ビニルビロリドン、N-ビニ

また、この発明の新規なモノマー類の一部のものとのコモノマーとして有用なものに、過ふっ素化された側鎖を有するビニルモノマー類がある。この種の過ふっ素化されたモノマー類の例には、米国特許 2,592,068 および 2,436,144 に開示されているふっ素化されたアルキル基類を有するビニルエステル類がある。他の有用なモノマー類には、米国特許 2,628,958、3,256,230、2,839,513、3,282,905、3,252,832 および 3,304,278 に開示されているが如きアクリレート類、メタクリレート類およびこれ等の誘導体類がある。

また既に述べた如く、例えばこの発明の実用により得られる新規な織維仕上げ品の洗濯およびドライクリーニング特性を改良する為に、他の反応性コモノマー類の少量を含有させることが望ましい。この様なモノマー類は、硬化操作の間に架橋結合剤類として作用し、コモノマー類の重量に対し、一般には 0.01 重量% から 5 重量%、好ましくは 0.1 重量% から 2 重量% の量が使用される。

含有可能なこの種の反応性モノマー類を実例と

して示せば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2-ヒドロオキシエチルメタクリレートあるいはアクリレート、ヒドロオキシプロビルアクリレートあるいはメタクリレート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレートがある。これ等のうちでは、N-メチロールアクリルアミドおよび2-ヒドロオキシエチルメタクリレートが好ましい。

この発明によるホモポリマーおよびコポリマーによる被覆は、溶媒溶液類あるいは水性エマルジョン類として準備され、被覆される。適当な溶媒類は、フルオロアルカン類、フルオロクロロアルカン類、フルオロアルキル基で置換された芳香族類、バーフルオロアルカン酸類のアルキルエステル類、塩素化されたアルカン類あるいは芳香族類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類およびエーテル類である。

溶媒として特に有用なものは、ふつ素化された液体類、特に $\alpha$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -トリフルオロトルエン

リレート類のポリマー類およびコポリマー類が含まれるが、これ等に限定されるものではない。特に適当なポリマーは、ポリ-*n*-オクチルメタクリレートである。また有用なものには、アクリル酸、メタクリル酸、ステレン、アルキルステレン、ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエンのポリマー類およびコポリマー類；酢酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルラウレート、ビニルステアレート、ビニル-2-エチル-ヘキサノエートの如きビニルエステル類のポリマー類およびコポリマー類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、ふつ化ビニル、ふつ化ビニリデンの如きハロゲン化ビニル類およびハロゲン化ビニリデン類のポリマー類およびコポリマー類；アリルプロピオネートあるいはアリルカブリレートの如きアリルエステル類のポリマー類およびコポリマー類；メチルビニルエーテル、セチルビニルエーテルおよびこれ等に類似のものの如きビニルケトン類のポリマー類およびコポリマー類；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチ

さもなければベンゾトリフルオライドとして知られているもの、ヘキサフルオロキシレンおよびこれ等と酢酸エチルあるいはアセトン等との混合物である。有効な撥油および撥水性 (oil and water repellency properties) を有する被覆を提供する為の溶媒中におけるこの発明のふつ素化されたポリマー類の濃度は、一般的に 0.01 から 10 重量% 程度、好ましくは 0.1 から 2.0 重量% である。この発明のポリマー類のエマルジョン類と他のポリマー類およびコポリマー類の混合エマルジョン類との混合物は、織維の仕上げ加工において特に有用である。この場合のポリマー類およびコポリマー類は、一般にふつ素化されていない種類のものであるが、所望の場合には、後記の如く他のふつ素化されたポリマー類およびコポリマー類を使用することも出来る。この様な混合物に有用な非ふつ素化ポリマー類には、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレートの如きアルキルアクリレート類およびアルキルメタク

ロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-イソプロビルアクリルアミドおよびメタクリロニトリルのポリマー類およびコポリマー類がある。

この発明のポリマー類は、望ましい撥油性と乾性防汚性 (dry soil resistant) を有する。これ等のポリマーについての相対的な格付け測定の実用的な方法は、撥油および撥水性と乾性防汚性の評価による。実施例においては、次記の試験方法が使用されている。

AATCC 法による油に対する格付け (AATCC oil rating) は、米国織維化学者染色者協会 (American Association of Textile Chemists and Colorists) の標準試験法 118-1966 T に従つて決定される。格付けは、0 (最小) から 8 (最大) まで与えられる。米国において、乾性防汚性織物に関して通常受け入れられる水準は撥油性 4 である。

他の撥油性測定法は、グラエックおよびピーターソン (Grajek and Peterson, Textile

特開昭 61-176560 (ア)

Research Journal, April 1952, p. 323)の3-M  
油試験法である。

AATCC 法による水噴霧試験 (AATCC water spray  
test)の格付けは、米国織維化学者染色者協会  
(American Association of Textile Chemists  
and Colorists XXVII, 1961, p. 1852)の標準試  
験法 22-1966 (ASTM-D-583-58 に指定されてい  
る) に従って決定される。格付けは、0 (最小)  
から 100 (最大) まで与えられる。

乾性防汚性は、下記に述べる促進された袋法  
(Bag Method) に従って決定される。

処理された織物および処理されていない織物  
が、標準ドライソイルを有するプラスチック袋の  
中で一定時間振とうされる。過剰のソイルが制御  
された条件下に織物から除去され、汚染された織  
物は、「競合乾性防汚格付け (Competitive Dry  
Soil Rating) 表」を使用しつつ目視により評価  
される。格付けは、0 (最小) から 100 (最大)  
まで与えられる。

この発明のポリマー類が、1,1,1-トリクロロエ

g) が、液温が 85 ℃を越えない様な速度で添加  
された。この添加の完了後、液が 90 ℃で 45 分  
間加熱され、冷却され、急速に攪拌されている  
2 L の冷水中に投入された。白色の固体が沈殿  
し、沈殿はろ過により集められた。2% の NaOH お  
よび水による逐次的な洗浄の後に乾燥され、  
 $C_6 F_{13} CH_2 CH_2 SO_2 CH_2 CH_2 OH$  の構造の製品  
211 g (94% 収量) を得た。

核磁気共鳴:

1.80 ppm, 多数組 (multiplet) , 2H.  
 $CH_2 CH_2 CH_2 OH$  ;  
2.40-3.12 ppm, 多数組, 2H,  $C_6 F_{13} CH_2 CH_2$  ;  
3.49 ppm, 2個の三つ組 (two triplets), 4H,  
 $CH_2 SO_2 CH_2$  ;  
3.99 ppm, 三つ組 (triplet) , 2H,  
 $CH_2 CH_2 OH$  ;

元素分析:

計算値: C 28.1%, H 2.3%, F 52.6%, S 6.8%

実測値: C 28.2%, H 2.5%, F 52.8%, S 6.8%

融点: 178-183 ℃

タンに溶解された。この溶液の濃度は 1 重量% で  
ある。この溶液がパッド工程により織物に含浸さ  
れ、空気乾燥および 150 ℃ の加熱炉中における  
3 分間の硬化の後評価された。

[実施例]

この発明をより明確に理解する為、次の特定的  
な実施例が記載される。これ等の実施例は、単に  
この発明の説明の為であって、この発明を制限す  
るものではない。特に断りのない限り使用される  
部は重量によるものである。

(実施例 1)

アリルアルコール (44.4 g, 0.76 モル) と  
 $C_6 F_{13} CH_2 CH_2 SH$  (190 g, 0.5 モル) とが、窒素  
雰囲気下に混合され、この溶液が 55 ℃ に加熱さ  
れた。アゾビス (2,4-ジメチルバロニトリル)  
(1.4 g, 0.01 モル) を含むメチルエチルケトン  
(15 モル) が 50 分間に亘り添加された。この添加  
の終了後、液が 55 ℃ において 1 時間攪拌され、  
酢酸 (200 g) が添加された。出来た液が 70 ℃ に加  
熱され、過酸化水素の水溶液 (30% 溶液の 137

(実施例 2)

$C_6 F_{17} CH_2 CH_2 SH$  を使用し、実施例 1 と同様な操  
作により、 $C_6 F_{17} CH_2 CH_2 SO_2 CH_2 CH_2 OH$  の構造の  
アルコールが、91% の収量で得られた。

核磁気共鳴:

1.80 ppm, 多数組, 2H,  $CH_2 CH_2 CH_2 OH$  ;  
2.40-3.12 ppm, 多数組, 2H,  $C_6 F_{17} CH_2 CH_2$  ;  
3.49 ppm, 2個の三つ組, 4H,  $CH_2 SO_2 CH_2$  ;  
3.99 ppm, 三つ組, 2H,  $CH_2 CH_2 OH$  ;

元素分析:

計算値: C 27.4%, H 1.9%, F 56.7%

実測値: C 27.0%, H 1.8%, F 56.6%

融点: 182-185 ℃

(実施例 3)

$R_f CH_2 CH_2 SH$  を使用し、実施例 1 と同様な操作に  
より、 $R_f CH_2 CH_2 SO_2 CH_2 CH_2 CH_2 OH$  の構造のアルコー  
ルが、95% の収量で得られた。この例における  
 $R_f$  は、 $C_6 F_{17}$  が 6%、 $C_{10} F_{21}$  が 64%、 $C_{12} F_{25}$   
が 25%、 $C_{14} F_{29}$  が 5% からなっている。

核磁気共鳴:

特開昭61-176560 (8)

1.80 ppm. 多数組、2H.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;  
 2.40-3.12 ppm. 多数組、2H.  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$ ;  
 3.49 ppm. 2個の三つ組、4H.  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$ ;  
 3.98 ppm. 三つ組、2H.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ;

元素分析:

計算値: C 26.1%, H 1.6%, F 58.0%, S 4.7%

実測値: C 26.1%, H 1.5%, F 59.4%, S 4.6%

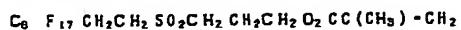
融点: 188-192 °C

(実施例 4)

トリエチルアミン (21.1 g. 0.208 モル) と  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (89.0 g. 0.189 モル) とが乾燥テトラヒドロフラン (1200 g) に溶解され、溶液が窒素雰囲気下に室温で搅拌された。塩化メタクリロイル (21.8 g. 0.208 モル) が滴下法で添加され、溶液は一晩遅流状態に加熱された。沈殿が生成し、溶液がろ過され、溶媒が蒸発された。残留固体分がメタノールで洗浄され、



ル) が窒素雰囲気下に混合された。この溶液は水の全痕跡を除去する為、ディーン-スターク (Dean-Stark) のトラップと凝縮器とを具備した 45 cm の分留塔を使用しつつ、遅流された。塔頂の温度が 100 °C に上昇した時に、60 mL のメチルメタクリレートと水の共沸混合物が除去され、反応には 50 mL のメチルメタクリレートが補充された。次いでテトライソプロピルチタネート (9.0 g. 0.03 モル) が添加され、反応液は塔頂温度が数度低下する迄、遅流状態 (塔頂温度 100°C) に加熱された。熱源が除去され、32 mL のメチルメタクリレートとメタノールの共沸混合物が集められ、過剰のメチルメタクリレートが真空下に除去された。残留したスラリーが搅拌され、テトラヒドロフランが添加されて固体分が部分的に溶解され、不溶解のチタネート触媒を除去する為にろ過された。テトラヒドロフランが真空中に除去され、

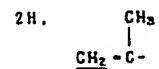


の構造を有する製品 53.01 g (収量 94%) を得

る構造の製品が 70 % の収量で得られた。

核磁気共鳴:

1.87 ppm. 一つ組 (singlet) . 3H.  $\text{CH}_2-\text{C}-$ ;  
 1.90-2.75 ppm. 多数組、4H.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$ ;  
 3.37 ppm. 多数組、4H.  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$ ;  
 4.10 ppm. 三つ組、2H.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ;  
 5.65, 6.02 ppm. 微細な分裂を伴なう一つ組、



元素分析:

計算値: C 33.5%, H 2.8%, F 45.9%

実測値: C 33.1%, H 2.7%, F 46.8%

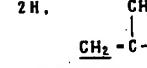
融点: 105.5-106 °C

(実施例 5)

メチルメタクリレート (350 g. 3.5 モル)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール (2.4 g. メチルメタクリレートの 0.7 重量%) および  $\text{C}_6\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (50.0 g. 0.088 モ

ル) が窒素雰囲気下に混合された。この溶液は水の全痕跡を除去する為、ディーン-スターク (Dean-Stark) のトラップと凝縮器とを具備した 45 cm の分留塔を使用しつつ、遅流された。塔頂の温度が 100 °C に上昇した時に、60 mL のメチルメタクリレートと水の共沸混合物が除去され、反応には 50 mL のメチルメタクリレートが補充された。次いでテトライソプロピルチタネート (9.0 g. 0.03 モル) が添加され、反応液は塔頂温度が数度低下する迄、遅流状態 (塔頂温度 100°C) に加熱された。熱源が除去され、32 mL のメチルメタクリレートとメタノールの共沸混合物が集められ、過剰のメチルメタクリレートが真空下に除去された。残留したスラリーが搅拌され、テトラヒドロフランが添加されて固体分が部分的に溶解され、不溶解のチタネート触媒を除去する為にろ過された。テトラヒドロフランが真空中に除去され、

1.87 ppm. 一つ組、3H.  $\text{CH}_2-\text{C}-$ ;  
 1.90-2.75 ppm. 多数組、4H.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2$ ;  
 3.37 ppm. 多数組、4H.  $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2$ ;  
 4.18 ppm. 三つ組、2H.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ;  
 5.65, 6.02 ppm. 微細な分裂を伴なう一つ組、



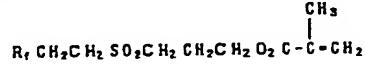
元素分析:

計算値: C 32.0%, H 2.4%, F 50.6%, S 5.0%

実測値: C 31.8%, H 2.1%, F 50.7%, S 5.4%

(実施例 6)

実施例 3 において得られたアルコール  $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  を使用し、実施例 4 と同様の操作により、

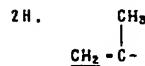


特開昭61-176560 (9)

の構造のメタクリレートが 75 % の収量で得られた。この例における  $R_f$  は、  $C_6 F_{17}$  が 6% 、  $C_{10} F_{21}$  が 64% 、  $C_{12} F_{25}$  が 25% 、  $C_{14} F_{29}$  が 5% からなっている。

核磁気共鳴：

1.80 ppm. 一つ組、  $3H, \underline{CH_2 - C -}$  ;  
 1.90-2.75 ppm. 多数組、  $4H, \underline{CH_2 CH_2 CH_2 OH}$ .  
 $C_6 F_{15} \underline{CH_2 CH_2 -}$  ;  
 3.37 ppm. 多数組、  $4H, \underline{CH_2 SO_2 CH_2}$  ;  
 4.18 ppm. 三つ組、  $2H, \underline{CH_2 CH_2 O -}$  ;  
 5.65, 6.02 ppm. 微細な分裂を伴なう一つ組、



元素分析：

計算値： C 30.3%, H 2.0%, F 53.1%, S 4.3%

実測値： C 30.6%, H 2.2%, F 53.3%, S 4.4%

(実施例 7 ~ 15)

実施例 4 ~ 6 に記載のふっ素化されたメタクリレート類がホモポリマーおよびコポリマーを合成

する為に使用された。これ等のモノマーはテトラヒドロフランに溶解され、アゾ開始剤が添加され、開始剤の添加された液が、排気されたアンプル中に封入された。重合は、搅拌された浴の中ににおいて 100°C で一晩実施された。

実施例	$R_f$	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_2 - C - CO_2 (CH_2)_3 SO_2 (CH_2)_2 R_f \\   \\ R \\ \text{と } CH_2 - C - CO_2 R_h \end{array}$ (A) とのポリマー			
		Aの %	R	$R_h$	Bの %
7	$C_6 F_{17}$	100	-	-	-
8	*	100	-	-	-
9	$C_6 F_{17}$	80	$CH_3$	$C_{15} H_{17}$	20
10	*	90	$CH_3$	$C_{15} H_{17}$	10
11	*	80	$CH_3$	$C_{15} H_{17}$	20
12	*	70	$CH_3$	$C_{15} H_{17}$	30
13	$C_6 F_{17}$	80	H	2エチルヘキシル	10
14	$C_6 F_{17}$	80	H	2エチルヘキシル	20
15	$C_6 F_{17}$	70	H	2エチルヘキシル	30

\* :  $R_f$  は、  $C_6 F_{17}$  が 6% 、  $C_{10} F_{21}$  が 64% 、  $C_{12} F_{25}$  が 25% および  $C_{14} F_{29}$  が 5% の混合物である。

(実施例 16)

上記の実施例に記載されたポリマー類が、100 % ナイロン繊物に、ふっ素が繊物の重量の 0.1 % になる様に被覆された。結果が第 1 表にまとめられた。

第一表

ボリ マー の実 施例	風乾。			150℃で5分乾燥。		
	A <sup>2</sup> 油	A <sup>2</sup> 噴霧	ドライ ソイル	A <sup>2</sup> 油	A <sup>2</sup> 噴霧	ドライ ソイル
7	5	70	90	5-6	70	90
9	3	90	80	5	100	90
13	5	80	80-90	5	90	90-100
14	4-5	80	90	4-5	80	90-100
15	5	70	80	5-6	70	90

\* A<sup>2</sup> は AATCC法によることを示す。